

Сравнительный анализ механизмов формирования межфазной границы пленочной структуры в равновесных и резко неравновесных условиях

© А.П. Беляев[¶], В.П. Рубец, В.В. Антипов, Х.А. Тошходжаев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
196013 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 октября 2007 г. Принята к печати 17 октября 2007 г.)

Представлены результаты структурных исследований (рентгенографических и электронографических) межфазной границы пленок твердых растворов $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te})_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$ и селенида цинка, выращенных на подложке из стекла в резко неравновесных условиях (температура подложки $T_s = 200$ К) и в квазиравновесных условиях (при $T_s = 473$ К). Показано, что процесс роста пленок твердых растворов осуществляется через зародыши разной формы и ориентации. Установлено, что пленки твердых растворов, выращенных на охлажденной подложке, с точки зрения кристаллической ориентации более совершенны, чем те же пленки, выращенные на нагретой подложке, где существенную роль в процессе роста играет остwaldовское созревание.

PACS: 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.55.Jk, 81.15.Gh, 81.40.Ef

В работе [1] сообщалось о результатах сравнительных исследований химического состава межфазной границы CdTe—CdS сэндвич-структур Au/CdTe/CdS, синтезированных в резко неравновесных условиях (температура подложки $T_s = 230$ К) и в квазиравновесных условиях (при $T_s > 720$ К). Там же было показано, что резко неравновесные условия позволяют синтезировать системы с резкой межфазной границей. Далее представлены результаты исследования кристаллической структуры на границе фаз.

В качестве модельных объектов были выбраны пленочные гетероструктуры, содержащие твердый раствор $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te})_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$ и бинарное соединение ZnSe. Подобные системы, как известно, нашли широкое применение в качестве элементов светочувствительных структур [2].

Пленки селенида цинка (толщиной ~ 0.1 мкм), синтезировались на стекле. Совершенство их кристаллической структуры демонстрирует электронограмма, представленная на рис. 1.

На пленку селенида цинка наносилась пленка твердого раствора (ТР). Режим ее нанесения варьировался. Для одних образцов пленки ТР синтезировались на нагретой подложке ($T_s = 473$ К, квазиравновесные условия), для других на подложке, охлажденной до температуры $T_s = 200$ К (резко неравновесные условия). Варьированию подвергалась также плотность падающего на подложку потока частиц.

Изучение кристаллических свойств модельных объектов проводилось с помощью рентгенофазовых и электронографических исследований. Основные результаты представлены на рис. 2 и 3. Они получены от образцов, синтезированных при плотности падающего потока $\sim 10^{15}$ см⁻²с⁻¹. Рис. 2 демонстрирует рентгено-

граммы пленок ТР $(\text{Zn}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te})_{0.99}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.01}$ толщиной ~ 1 мкм, выращенных при разных температурах подложки, а рис. 3 — электронограмму от пленки ТР, соответствующей рентгенограмме на рис. 1.

Из приведенных рентгенограмм следует, что пленки, полученные на горячей подложке, состоят из зерен, имеющих две ориентации. Это зерна, ориентированные плоскостью (111) параллельно поверхности пленки, и зерна, ориентированные плоскостью (220) параллельно поверхности, причем зерна последней ориентации не выходят на поверхность, о чем свидетельствует электронограмма на рис. 2. В этой связи естественно предположить, что они расположены в слое, непосредственно примыкающем к подложке из селенида цинка. Предположение подтверждается результатами рентгенофазового анализа пленок большой толщины. В рентгенограммах данных пленок пики, ответственные за области, ориентированные плоскостью (220) параллельно поверхности, отсутствуют. Это становится понятным, если принять во внимание, что в таких пленках рентгеновские лучи уже не проникают в слой, примыкающий к подложке.

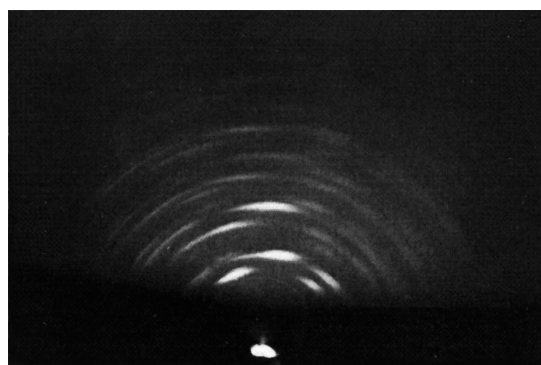


Рис. 1. Электронограмма от пленки селенида цинка.

[¶] E-mail: belyaev@lti-gti.ru

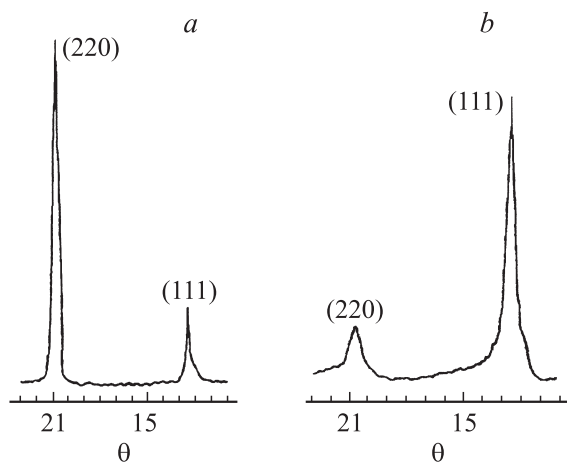


Рис. 2. Рентгенограммы пленок твердых растворов $(\text{Zn}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te})_{0.99}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.01}$, выращенных при температуре подложки T_s , К: *a* — 473, *b* — 200.



Рис. 3. Электронограмма от пленки $(\text{Zn}_{0.7}\text{Cd}_{0.3}\text{Te})_{0.99}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.01}$, выращенной при температуре подложки $T_s = 473$ К и плотности падающего потока $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, можно констатировать, что пленки, выращенные при температуре подложки 473 К, в слое, образующемся на начальной стадии роста, имеют области различной ориентации, причем одна из ориентаций, а именно ориентация (111), как известно, является равновесной для соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, каковыми являются и твердые растворы на их основе. Ориентация (220) — неравновесная.

Рентгенограмма от пленки, выращенной в резко неравновесных условиях, показывает, что в таких образцах области, ориентированные неравновесно, практически отсутствуют (рис. 2, *b*).

Чтобы понять выявленные факты, сравним механизмы зарождения и роста пленок в равновесных и резко неравновесных условиях.

В равновесных условиях зарождение происходит флуктуационным путем, а процесс формирования совершенной кристаллической структуры неразрывно связан с остальдовским созреванием [3].

В резко неравновесных условиях зарождение носит спиновальный характер [4], а процесс формирования совершенной кристаллической структуры осуществляется с участием солитонного механизма переноса массы [5]. Солитонный механизм переноса массы представляет собой перемещение дисперсных частичек (зародышей новой фазы) за счет движения дислокаций несоответствия между дисперсной частицей и подложкой. Движение, которое носит своеобразный характер, — в виде частицеподобных волн (солитонов) [6].

При синтезе в равновесных условиях в течение времени остальдовского созревания зародыши новой фазы приобретают примерно одинаковый размер и одну и ту же равновесную ориентацию. Время установления такого состояния зависит от температуры подложки и плотности падающего на подложку потока частиц [3]. При использованных нами температурах остальдовское созревание осуществляется путем диффузии по поверхности и при малых плотностях падающих потоков. Срастание частиц может наступить раньше, чем установится равновесное распределение. Тогда в сформированной пленке оказываются области как с равновесной, так и неравновесной ориентацией.

В резко неравновесных условиях зародыши новой фазы приобретают равновесную ориентацию благодаря распространению солитонов, скорость движения которых достаточно высока [6]. Поэтому равновесная ориентация здесь устанавливается гораздо быстрее и пленка, растущая в эти условиях, получается только из одинаково ориентированных областей, т.е. ориентированных плоскостью (111) параллельно подложке.

Сделанное предположение подтверждается экспериментом. В пленках, синтезированных при более высоких плотностях падающего потока ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$), когда время установления равновесного распределения было заведомо меньше [3], области с неравновесной ориентацией обнаружены не были. Их рентгенограмма ничем не отличалась от рентгенограммы пленки, выращенной в резко неравновесных условиях.

Таким образом, можно констатировать:

1) граница гетероструктуры между слоем твердого раствора и селенидом цинка $\text{X}_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y/\text{ZnSe}$, синтезированной в резко неравновесных условиях, характеризуется однородностью кристаллической ориентации приграничных областей (здесь и далее величина X означает $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$);

2) пленки твердых растворов $\text{X}_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$, выращенные в резко неравновесных условиях, с точки зрения „кристаллической ориентации“ более совершенны, чем пленки, синтезированные в квазиравновесных условиях;

3) пленки твердых растворов $\text{X}_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$, выращенные в квазиравновесных условиях, когда существенное влияние на процессы роста оказывает остальдовское созревание, протекающее за счет диффузии по поверхности, содержат в слое, непосредственно примыкающем к подложке, области, ориентированные неравновесно;

4) процесс роста пленок твердых растворов $X_{1-y}(In_2Te_3)_y$ в квазиравновесных условиях на подложке из селенида цинка осуществляется через зародыши разной кристаллической ориентации относительно поверхности подложки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00366).

Список литературы

- [1] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов. ФТП, **41**, 1477 (2007).
- [2] S. Fujiwara, T. Chikamura, O. Eguchi, Y. Kuramoto, M. Fukai. IEEE Trans. Electron. Dev., **ED-30**, 706 (1983).
- [3] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсные системы на поверхности твердых тел* (СПб., Наука, 1996).
- [4] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов. ФТП, **40**, 790 (2006).
- [5] А.П. Беляев, В.П. Рубец. ФТП, **35**, 294 (2001).
- [6] Р. Доод, Дж. Эйлбек, Х. Морис. *Солитоны и нелинейные волновые уравнения* (М., Мир, 1988).

Редактор Т.А. Полянская

Comparative analysis of mechanisms of formation of interface of film structure in equilibrium and sharp non-equilibrium conditions

A.P. Belyaev, V.P. Rubetz, V.V. Antipov, Kh.A. Toshkhodzhaev

Saint-Petersburg State Technological Institute
(Technical University),
190013 St. Petersburg, Russia

Abstract It is reported the results of structural investigations (X-ray and electron diffraction) of interface of films of solid solutions $(Zn_{1-x}Cd_xTe)_{1-y}(In_2Te_3)_y$ and zinc selenide, grown on the substrate of glass in sharp non-equilibrium conditions (at $T_s = 473$ K). It is shown that the process of growth of films of solid solutions occurs through nucleus of different form and orientation. It is found that films of solid solutions, grown on cooled substrate, from the point of view of crystal orientation are more perfect than those grown on heated substrate where considerable role in the process of growth is played by Oswald ripening.